

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-183189

(43)Date of publication of application : 23.07.1993

(51)Int.Cl. H01L 33/00
H01L 21/205
H01L 21/324

(21)Application number : 03-357046

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 24.12.1991

(72)Inventor : NAKAMURA SHUJI
IWASA SHIGETO

(30)Priority

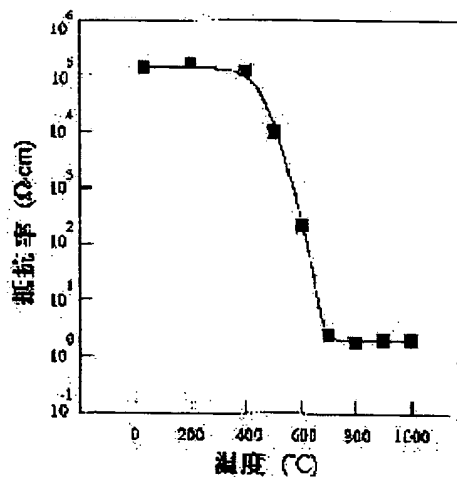
Priority number : 03321353 Priority date : 08.11.1991 Priority country : JP

(54) MANUFACTURE OF P -TYPE GALLIUM NITRIDE BASED COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for manufacturing a p-type gallium nitride based compound semiconductor, by which a gallium nitride based compound semiconductor doped with a p-type impurity is made a p-type semiconductor having a low resistance and further, the value of the resistance is made uniform over the whole of its wafer independently of its film thickness and moreover, a light emitting element made of the compound semiconductor can have a double or single hetero-structure.

CONSTITUTION: By a vapor growth method, a gallium nitride based compound semiconductor layer doped with a p-type impurity is formed, and thereafter, its annealing is performed at a temperature not lower than 400° C. However, it is more preferable that the annealing is performed in a pressurized atmosphere or performed by providing newly a cap layer on the gallium nitride based compound semiconductor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.02.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2540791

[Date of registration] 25.07.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of p mold gallium nitride system compound semiconductor characterized by performing annealing at the temperature of 400 degrees C or more after forming the gallium nitride system compound semiconductor which doped p mold impurity by vapor growth.

[Claim 2] Said annealing is the manufacture approach of p mold gallium nitride system compound semiconductor according to claim 1 characterized by carrying out in the nitrogen-gas-atmosphere mind pressurized more than the decomposition pressure of the gallium nitride system compound semiconductor in the annealing temperature.

[Claim 3] The manufacture approach of claim 1 characterized by forming a cap layer further on the gallium nitride system compound semiconductor which doped said p mold impurity thru/or p mold gallium nitride system compound semiconductor given in 2.

[Claim 4] said cap layer — $GaXAl^{1-X}N$ (however, $0 \leq X \leq 1$), and AlN and Si₃ — the manufacture approach of p mold gallium nitride system compound semiconductor according to claim 3 characterized by consisting of a gap chosen from N₄ and SiO₂, or a kind of ingredient.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] the gallium nitride system compound semiconductor layer which this invention required for the manufacture approach of p mold gallium nitride system compound semiconductor used for luminescence devices, such as ultraviolet, a blue luminescence laser diode, ultraviolet, and a blue light emitting diode, doped p mold impurity by vapor growth in detail, and was formed -- low -- it is related with the approach of using as p mold [****].

[0002]

[Description of the Prior Art] Research is advanced using an II-VI group's ZnSe, an IV-IV group's SiC, an III-V group's GaN, etc., it is announced that luminescence which a gallium nitride system compound semiconductor [GaXAl1-XN (however, 0<X<=1)] is ordinary temperature, and was comparatively excellent also in it is shown recently, and the blue light emitting device attracts attention. The blue light emitting device which has the gallium nitride system compound semiconductor has the structure where the laminating of the epitaxial layer of the gallium nitride system compound semiconductor by which a general formula is fundamentally expressed with GaXAl1-XN (however, 0<X<=1) on the substrate which consists of sapphire was carried out to n mold and i mold, or p mold at order.

[0003] It considers as the approach of carrying out the laminating of the gallium nitride system compound semiconductor, and vapor growth, such as organometallic compound vapor growth (henceforth the MOCVD method) and a molecular beam epitaxy method (henceforth the MBE method), is known well. When the approach using the MOCVD method is explained briefly, for example, this approach In the reaction container which installed silicon on sapphire, as reactant gas Organometallic compound gas (trimethylgallium (TMG), Supply), such as trimethylaluminum (TMA) and ammonia, and crystal growth temperature is held to an about 900 degrees C - 1100 degrees C elevated temperature. It is the approach of carrying out the laminating of the gallium nitride system compound semiconductor to n mold, i mold, or p mold, growing up a gallium nitride system compound semiconductor on a substrate, and supplying other impurity gas if needed. Although there are SiC, Si, etc. in a substrate other than sapphire, generally sapphire is used. Although Si (however, in the case of a gallium nitride system compound semiconductor there is a property which becomes n mold even if it does not dope n mold impurity.) is well known as an n mold impurity and Zn, Cd, Be, Mg, calcium, Ba, etc. are mentioned as a p mold impurity, Mg and Zn are best known also in it.

[0004] Moreover, if a direct gallium nitride system compound semiconductor is grown up on silicon on sapphire at an elevated temperature, since the surface state and crystallinity will get remarkably bad as one of the formation approaches of the gallium nitride system compound semiconductor by the MOCVD method, before growing up at an elevated temperature, it is shown clearly by forming the buffer layer which consists of AlN and growing up at an elevated temperature on a buffer layer continuously by the low temperature around 600 degrees C first that crystallinity is markedly alike and improves (JP,2-229476,A). Moreover, this invention person showed that the laminating of the crystalline gallium nitride system compound semiconductor excellent in the direction which makes GaN a buffer layer could be carried out rather than the conventional approach of making AlN a buffer layer in Japanese Patent Application No. No. 89840 [three to].

[0005] However, the blue luminescence device which has a gallium nitride system compound semiconductor has not yet resulted in utilization. because, a gallium nitride system compound semiconductor -- low -- it is because it is not made to p mold [****], so terrorism is impossible to double and it is not impossible of the light emitting device of much structures, such as terrorism, to a single. the gallium nitride system compound semiconductor obtained even if it grew up the gallium nitride system compound semiconductor which doped p mold impurity by vapor growth -- p mold -- not becoming -- resistivity -- 108 or more ohm-cm -- high -- the actual condition became a half-insulating material [****], i.e., i mold. For this reason, only the thing of the so-called metal-insulator-semiconductor structure to which structure of current and a blue light emitting device was used as the buffer layer and n type layer on the substrate, and used the laminating of the i type layer to order on it is known.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] high -- in JP,2-257679,A, Mg was doped as a p mold impurity as a means for forming i mold [****] into low resistance, and bringing close to p mold -- high -- after forming i mold nitriding gallium compound semi-conductor [****] in the maximum upper layer, the technique which forms about 0.5-micrometer layer into low resistance from a front face is indicated by irradiating an electron

ray with an acceleration voltage of 6kV - 30kV on the front face. However, by this approach, since the whole wafer had to be irradiated only the penetration depth of an electron ray, i.e., a pole front face, being able to carry out [low ****]-izing, and scanning an electron ray, the problem that-izing could not be carried out [low ****] was in the homogeneity within a field.

[0007] therefore, the gallium nitride system compound semiconductor with which the purpose of this invention doped p mold impurity — low — it considers as p mold [****], and is not further based on thickness, but the manufacture approach of p mold gallium nitride system compound semiconductor that resistance is uniform to the whole wafer, and it can do with terrorism to double and it can do a light emitting device to a single with the structure in which terrorism structure is possible is offered.

[0008]

[Means for Solving the Problem] After the manufacture approach of p mold gallium nitride system compound semiconductor of this invention forms the gallium nitride system compound semiconductor layer which doped p mold impurity by vapor growth, it is characterized by performing annealing at the temperature of 400 degrees C or more.

[0009] After it forms the gallium nitride system compound semiconductor layer which doped p mold impurity, annealing (Annealing: annealing) may be performed within a reaction container, may pick out a wafer from a reaction container and may perform it using the equipment only for annealing. An annealing ambient atmosphere is performed among a vacuum in inert gas, such as N₂, helium, Ne, and Ar, or these mixed-gas ambient atmospheres, and is most preferably performed in the nitrogen-gas-atmosphere mind pressurized above the decomposition pressure of the gallium nitride system compound semiconductor in annealing temperature. It is because there is an operation which prevents that N in a gallium nitride system compound semiconductor decomposes and goes away during annealing by pressurizing as a nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0010] For example, in GaN, the decomposition pressure of GaN is at about 1 atmospheric pressure and 1100 degrees C in about 0.01 atmospheric pressures and 1000 degrees C by 800 degrees C as about 10 atmospheric pressures. For this reason, in case annealing of the gallium nitride system compound semiconductor is carried out above 400 degrees C, disassembly of a gallium nitride system compound semiconductor occurs to some extent, and it is in the inclination for that crystallinity to worsen. Therefore, decomposition can be prevented by pressurizing with nitrogen as mentioned above.

[0011] annealing temperature — 400 degrees C or more — desirable — 700 degrees C or more — it is — 1-minute or more maintenance — it carries out by holding 10 minutes or more preferably. Even if it carries out above 1000 degrees C, by pressurizing with nitrogen, as described above, it is stabilized so that decomposition can be prevented and it may state later, and crystalline outstanding p mold gallium nitride system compound semiconductor is obtained.

[0012] Moreover, as a means to suppress disassembly of a gallium nitride system compound semiconductor under annealing, annealing may be performed, after making a cap layer form further on the gallium nitride system compound semiconductor layer which doped p mold impurity. without it makes a gallium nitride system compound semiconductor disassemble into reduced pressure and ordinary pressure by carrying out annealing above 400 degrees C after being a cap layer, i.e., a protective coat, and forming it on the gallium nitride system compound semiconductor which doped p mold impurity to say nothing of the bottom of pressurization — low — it can consider as p mold [****].

[0013] In order to form a cap layer, after forming the gallium nitride system compound semiconductor layer which doped p mold impurity, you may form within a reaction container continuously, and a wafer may be picked out from a reaction container and you may form, other crystal growth equipment, for example, plasma-CVD equipment etc., etc. if it is the ingredient which can be formed on a gallium nitride system compound semiconductor as an ingredient of a cap layer and is a stable ingredient above 400 degrees C — what kind of thing — ***** — desirable — GaXAl_{1-X}N (however, 0<X<=1) and Si₃N₄ and SiO₂ can be mentioned and the class of ingredient is suitably chosen with annealing temperature. Moreover, the thickness of a cap layer is usually formed by the thickness of 0.01-5 micrometers. Since the effectiveness as a protective coat fully not being acquired if thinner than 0.01 micrometers, and removing a cap layer by etching after annealing if thicker than 5 micrometers, and exposing p mold gallium nitride system compound semiconductor layer takes time and effort, it is not economical.

[0014]

[Function] the gallium nitride system compound semiconductor layer in which drawing 1 doped p mold impurity — annealing — low — it is drawing showing changing to p mold [****]. After it takes out a wafer, changes temperature, after this forms a GaN layer by 4-micrometer thickness, forming a GaN buffer layer first on silicon on sapphire, and doping Mg as a p mold impurity on it using the MOCVD method, and it performs annealing for 10 minutes in nitrogen-gas-atmosphere mind, it is drawing which performed hole measurement of a wafer and plotted resistivity as a function of annealing temperature.

[0015] the resistivity of the GaN layer which doped Mg rapidly [as shown in this drawing] from the hit exceeding 400 degrees C — decreasing — about 1 law from 700 degrees C or more — low — p mold property [****] was shown and the effectiveness of annealing has shown up. In addition, the GaN layers after annealing were resistivity 2 ohm-cm and 2x10¹⁷/of hole carrier concentration cm³ to the GaN layers before annealing of the hole measurement result of the GaN layer which carried out annealing to the GaN layer which

does not carry out annealing above 700 degrees C having been resistivity 2×10^5 ohm-cm and 8×10^{10} /of hole carrier concentration cm³. Moreover, although this drawing was drawing having shown GaN, it was confirmed that the same result is obtained also in GaXAl_{1-X}N ($0 < X < 1$) which similarly doped p mold impurity.

[0016] Furthermore, as a result of etching the 4 above-mentioned micrometers GaN layer which carried out annealing at 700 degrees C, making it the thickness of 2 micrometers and performing hole measurement, it was 2×10^{17} /of hole carrier concentration cm³, and resistivity 3 ohm-cm, and was the almost same value as etching before. namely, the GaN layer which doped p mold impurity — annealing — the depth direction homogeneity — all fields — crossing — low — it had become p mold [****].

[0017] The wafer in which the GaN buffer layer and the 4-micrometer GaN layer which doped Mg were formed on silicon on sapphire is used using law. moreover, drawing 2 — the same — MOCVD — The wafer which performed annealing for [in nitrogen-gas-atmosphere mind] 20 minutes at 1000 degrees C, and was performed under the pressurization of 20 atmospheric pressures (a), helium-Cd laser is irradiated as the excitation light source at the p mold GaN layer of the wafer (b) performed with atmospheric pressure, respectively. It is drawing comparing and showing crystallinity by the photoluminescence reinforcement, and it can be estimated that crystallinity is excellent, so that the blue luminescence reinforcement in 450nm of the photoluminescence is strong.

[0018] Although it is in the inclination for the crystallinity to worsen when a GaN layer pyrolyzes when annealing is performed at an elevated temperature 1000 degrees C or more as shown in drawing 2, by pressurizing, a pyrolysis can be prevented and the outstanding crystalline p mold GaN layer is obtained.

[0019] Moreover, the wafer with which drawing 3 similarly formed the GaN buffer layer and the 4-micrometer GaN layer which doped Mg on silicon on sapphire (c), The wafer (d) which furthermore grew up the AlN layer by 0.5-micrometer thickness as a cap layer on it is shortly set in atmospheric pressure. After performing annealing for 20 minutes by 1000 degrees C and nitrogen-gas-atmosphere mind, it is drawing comparing and showing the crystallinity of the p mold GaN layer which removed the cap layer by etching and was exposed by photoluminescence reinforcement similarly.

[0020] As shown in drawing 3, since decomposition of a p mold GaN layer will progress if the p mold GaN layer (c) which performed annealing, without growing up a cap layer becomes annealing in an elevated temperature, the luminescence reinforcement in 450nm will become weak. However, although AlN of a cap layer is decomposed by growing up a cap layer (AlN in this case), since a p mold GaN layer does not decompose, luminescence reinforcement is still strong.

[0021] annealing — low — it is guessed that the reason p mold gallium nitride system compound semiconductor [****] is obtained is as follows.

[0022] That is, in growth of a gallium nitride system compound semiconductor layer, as a source of N, generally NH₃ is used and it is thought that this NH₃ decomposes during growth and atomic hydrogen is made. It is thought by combining with Mg with which this atomic hydrogen was doped as acceptor impurity, Zn, etc. that the impurity is prevented from p mold working as an acceptor, such as Mg and Zn. For this reason, the gallium nitride system compound semiconductor which doped p mold impurity after a reaction shows high resistance.

[0023] in order [however,] to dissociate thermally the hydrogen combined in forms, such as Mg-H and Zn-H, by performing annealing after growth, to go away from the gallium nitride system compound semiconductor layer which doped p mold impurity and for p mold impurity to work as an acceptor normally — low — p mold gallium nitride system compound semiconductor [****] is obtained. Therefore, it is not desirable to use the gas which contains the hydrogen atom of NH₃ and H₂ grade in an annealing ambient atmosphere. Moreover, in a cap layer, it is not desirable to use the ingredient containing a hydrogen atom at the above reason.

[0024]

[Example] This invention is explained in full detail in the example below.

[Example 1] The silicon on sapphire washed well first is installed in the susceptor in a reaction container. After carrying out evacuation of the inside of a container, a substrate is heated for hydrogen gas for 20 minutes at 1050 degrees C with a sink, and a surface oxide is removed. then, temperature — 510 degrees C — cooling — 510 degrees C — setting — as the source of Ga — TMG gas — as a part for 27×10^{-6} -mol/, and the source of N — ammonia gas — as 4.0l. a part for /and carrier gas, hydrogen gas is grown up by part for 2.0l/, and a GaN buffer layer is grown up by 200A thickness with a sink.

[0025] Next, after stopping only TMG gas and raising temperature to 1030 degrees C, TMG gas newly grows up Cp2Mg (magnesium cyclopentadienyl) gas for 60 minutes with a sink by part for 3.6×10^{-6} -mol/by 54×10^{-6} -mol/again, and the GaN layer which doped Mg is grown up by 4-micrometer thickness.

[0026] The wafer into which the above was grown up was picked out from the reaction container after cooling, and it put into annealing equipment, it held for 20 minutes at 800 degrees C in ordinary pressure and nitrogen-gas-atmosphere mind, and annealing was performed.

[0027] As a result of performing hole measurement of the p mold GaN layer obtained by carrying out annealing, resistivity 2 ohm-cm, and 2×10^{17} /of hole carrier concentration cm³ and outstanding p mold property were shown.

[0028] In the [example 2] example 1, after growing up a Mg dope GaN layer, Cp2Mg gas is stopped, and a GaN layer is continuously grown up by 0.5-micrometer thickness as a cap layer.

[0029] In annealing equipment, annealing is performed for 20 minutes at 800 degrees C among the mixed-gas ambient atmosphere of nitrogen and an argon under ordinary pressure like an example 1. Then, as a result of

having removed the 0.5-micrometer layer from the front face, removing a cap layer, exposing a p mold GaN layer and performing hole measurement similarly by dry etching, resistivity 2 ohm-cm, and 1.5×10^{17} /of carrier concentration cm³ and outstanding p mold property were shown. In addition, the blue luminescence reinforcement of 450nm of photoluminescence was about 4 times stronger as compared with the example 1.

[0030] In the [example 3] example 1, after growing up a Mg doped GaN layer, a wafer is picked out from a reaction container and annealing is performed for 20 minutes at 800 degrees C among 20 atmospheric pressures and nitrogen-gas-atmosphere mind in annealing equipment. As a result of performing hole measurement, resistivity 2 ohm-cm, and 2.0×10^{17} /of carrier concentration cm³ and outstanding p mold property were shown, and the luminescence reinforcement of 450nm of photoluminescence was about 4 times stronger as compared with the example 1.

[0031] After growing up a Mg doped GaN layer, a wafer is picked out from a reaction container and it forms SiO₂ two-layer by 0.5-micrometer thickness as a cap layer on it in the [example 4] example 1 using plasma-CVD equipment.

[0032] In annealing equipment, annealing is performed for 20 minutes at 1000 degrees C among nitrogen-gas-atmosphere mind and atmospheric pressure. Then, as a result of removing a SiO₂ cap layer by fluoric acid, exposing a p mold GaN layer and performing hole measurement similarly, resistivity 2 ohm-cm, and 2.0×10^{17} /of carrier concentration cm³ and outstanding p mold property were shown. Moreover, the luminescence reinforcement of 450nm of photoluminescence was about 20 times strong as compared with what did not form a cap layer but performed annealing on the same conditions.

[0033] In the [example 5] example 1, after growing up a Mg doped GaN layer, Cp2Mg gas newly grows up a stop and the n mold Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N layer which passes TMA gas for 20 minutes and by which Si was doped [gas / part / for 2.2×10^{-10} mol/] in 6×10^{-6} mol part [for /] and SiH₄ (mono silane) gas by the thickness of 0.8 micrometers succeedingly.

[0034] After cooling a stop, and hydrogen gas and ammonia gas for TMG gas, TMA gas, and SiH₄ gas to a room temperature with a sink, a wafer is taken out, and it puts into annealing equipment, it holds for 20 minutes at 700 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind, and annealing is performed.

[0035] Thus, the component of terrorism structure was made to the single by which the laminating of a p mold GaN layer and the n mold Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N layer was carried out to order on silicon on sapphire. After having etched the n mold Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N layer part for the gallium nitride system compound semiconductor layer of this component according to the conventional method, exposing a part of p mold GaN layer and attaching an ohmic electrode to each layer, it cut in the shape of a chip with the dicing saw. The electrode was taken out from n type layer exposed on the chip, and p type layer, mold was carried out after that, and blue light emitting diode was produced. The property of this light emitting diode showed blue luminescence of 90 microwatts of radiant power outputs by 20mA of forward current, and forward voltage 5V, and peak wavelength was 430nm. This radiant power output is the high value which was not reported in the past as an output of blue light emitting diode.

[0036] When the light emitting diode which does not carry out annealing on the other hand, but has terrorism structure to the same single was manufactured, it was only shining with luminescence faintly appropriate for [this light emitting diode had forward voltage also about 60V in 20mA of forward current, and] yellow moreover, and it broke immediately and a radiant power output cannot be measured.

[0037] A GaN buffer layer is formed by 200A thickness on silicon on sapphire like the [example 6] example 1.

[0038] Next, after raising only TMG gas by the stop and raising temperature even at 1030 degrees C, the n mold GaN layer by which SiH₄ (mono silane) gas was newly grown up for 60 minutes with the sink by part for 2.2×10^{-10} mol/with a part for 54×10^{-6} mol/, and Si was doped in TMG gas is again grown up by 4-micrometer thickness.

[0039] Then, SiH₄ gas grows up a stop and Cp2Mg gas for 30 minutes with a sink by part for 3.6×10^{-6} mol/, and a Mg doped GaN layer is grown up by the thickness of 2.0 micrometers.

[0040] The gas which flows TMG gas and Cp2Mg gas in a reaction container in a stop, and hydrogen gas and ammonia gas after cooling to a room temperature with a sink is permuted by nitrogen gas, the temperature in a reaction container is raised to 1000 degrees C with a sink, nitrogen gas is held for 20 minutes within a reaction container, and annealing is performed.

[0041] Thus, when the obtained component was used as light emitting diode and made to emit light like an example 4, blue luminescence which has a luminescence peak near 430nm was shown, the radiant power output was 50 microwatts in 20mA, and, similarly forward voltage was 4V in 20mA. Moreover, when annealing is not performed, but the component of the same structure is produced and it considers as light emitting diode, in 20mA, light was slightly emitted in yellow, and diode has broken immediately.

[0042]

[Effect of the Invention] as stated above, even if it dopes p mold impurity conventionally according to the manufacture approach of this invention — low — the gallium nitride system compound semiconductor used as p mold [****] — low — since it can consider as p mold [****], the component of much structures can be manufactured. Furthermore, although only the pole front face of the maximum upper layer was able to carry out [low ****]-izing by the approach by the conventional electron beam irradiation, in this invention, since-izing of the whole can be carried out [p mold], moreover, -izing of the gallium nitride system compound semiconductor layer in which p mold impurity was doped by annealing can be carried out [p mold] to the

homogeneity within a field at the depth direction homogeneity, and, moreover, p type layer can be formed even in what layer. Since [moreover,] the layer of a thick film can be formed — high — a brightness blue light emitting device can be obtained. ,

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing showing the annealing temperature by one example of this invention, and the relation of resistivity.

[Drawing 2] Drawing comparing and showing the crystallinity of the p mold GaN layer by one example of this invention by photoluminescence reinforcement.

[Drawing 3] Drawing comparing and showing the crystallinity of the p mold GaN layer by one example of this invention by photoluminescence reinforcement.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2540791号

(45)発行日 平成 8 年(1996)10月 9 日

(24)登録日 平成 8 年(1996) 7 月25日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	B
21/205			21/205	
21/324			21/324	C

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-357046	(73)特許権者	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
(22)出願日	平成 3 年(1991)12月24日	(72)発明者	中村 修二 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜 化学工業株式会社内
(65)公開番号	特開平5-183189	(72)発明者	岩佐 成人 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜 化学工業株式会社内
(43)公開日	平成 5 年(1993) 7 月23日	審査官	後藤 時男
(31)優先権主張番号	特願平3-321353	(56)参考文献	特開 昭54-72589 (J P, A) 特開 昭57-23284 (J P, A) 特開 昭62-119196 (J P, A) 特開 平 2-303064 (J P, A) 特開 平 2-142188 (J P, A)
(32)優先日	平 3 (1991)11月 8 日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 p型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相成長法により、p型不純物がドーブされた窒化ガリウム系化合物半導体を成長させた後、400℃以上の温度でアニーリングを行うことを特徴とするp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項2】 前記アニーリングは、そのアニーリング温度における窒化ガリウム系化合物半導体の分解圧以上に加圧した窒素雰囲気中で行うことを特徴とする請求項1に記載のp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項3】 前記p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体の上に、さらにキャップ層を形成することを特徴とする請求項1ないし2に記載のp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項4】 前記キャップ層はGa_xAl_{1-x}N (但し

2

0≤x≤1)、AlN、Si₃N₄、SiO₂より選択されたいずれか一種の材料よりなることを特徴とする請求項3に記載のp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は紫外、青色発光レーザーダイオード、紫外、青色発光ダイオード等の発光デバイスに利用されるp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法に係り、詳しくは、気相成長法によりp型不純物をドーブして形成した窒化ガリウム系化合物半導体層を低抵抗なp型にする方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 青色発光素子は、II-VI族のZnSe、I-V-IV族のSiC、III-V族のGaN等を用いて研究が進

められ、最近、その中でも窒化ガリウム系化合物半導体 $[Ga_xAl_{1-x}N \text{ (但し } 0 \leq x \leq 1)]$ が、常温で、比較的優れた発光を示すことが発表され注目されている。その窒化ガリウム系化合物半導体を有する青色発光素子は、基本的に、サファイアよりなる基板の上に一般式が $Ga_xAl_{1-x}N \text{ (但し } 0 \leq x \leq 1)$ で表される窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層が順に n 型および i 型、あるいは p 型に積層された構造を有するものである。

【0003】窒化ガリウム系化合物半導体を積層する方法として、有機金属化合物気相成長法（以下 MOCVD 法という。）、分子線エピタキシー法（以下 MBE 法という。）等の気相成長法がよく知られている。例えば、MOCVD 法を用いた方法について簡単に説明すると、この方法は、サファイア基板を設置した反応容器内に反応ガスとして有機金属化合物ガス（トリメチルガリウム（TMG）、トリメチルアルミニウム（TMA）、アンモニア等）を供給し、結晶成長温度をおよそ $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の高温に保持して、基板上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させ、また必要に応じて他の不純物ガスを供給しながら窒化ガリウム系化合物半導体を n 型、i 型、あるいは p 型に積層する方法である。基板にはサファイアの他に SiC、Si 等もあるが一般的にはサファイアが用いられている。n 型不純物としては Si（但し、窒化ガリウム系化合物半導体の場合、n 型不純物をドーピングしなくとも n 型になる性質がある。）が良く知られており、p 型不純物としては Zn、Cd、Be、Mg、Ca、Ba 等が挙げられるが、その中でも Mg、Zn が最もよく知られている。

【0004】また、MOCVD 法による窒化ガリウム系化合物半導体の形成方法の一つとして、高温でサファイア基板上に直接窒化ガリウム系化合物半導体を成長させると、その表面状態、結晶性が著しく悪くなるため、高温で成長を行う前に、まず 600°C 前後の低温で AlN よりなるバッファ層を形成し、続いてバッファ層の上に、高温で成長を行うことにより、結晶性が格段に向上することが明らかにされている（特開平 2-229476 号公報）。また、本発明者は特願平 3-89840 号において、AlN をバッファ層とする従来の方法よりも、GaN をバッファ層とする方が優れた結晶性の窒化ガリウム系化合物半導体が積層できることを示した。

【0005】しかしながら、窒化ガリウム系化合物半導体を有する青色発光デバイスは未だ実用化には至っていない。なぜなら、窒化ガリウム系化合物半導体が低抵抗な p 型にできないため、ダブルヘテロ、シングルヘテロ等の数々の構造の発光素子ができないからである。気相成長法で p 型不純物をドーピングした窒化ガリウム系化合物半導体を成長しても、得られた窒化ガリウム系化合物半導体は p 型とはならず、抵抗率が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗な半絶縁材料、即ち i 型になってしまうのが実状であ

った。このため現在、青色発光素子の構造は基板の上にバッファ層、n 型層、その上に i 型層を順に積層した、いわゆる M I S 構造のものしか知られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】高抵抗な i 型を低抵抗化して p 型に近づけるための手段として特開平 2-257679 号公報において、p 型不純物として Mg をドーピングした高抵抗な i 型窒化ガリウム化合物半導体を最上層に形成した後に、加速電圧 $6 \text{ kV} \sim 30 \text{ kV}$ の電子線をその表面に照射することにより、表面から約 $0.5 \mu\text{m}$ の層を低抵抗化する技術が開示されている。しかしながら、この方法では電子線の侵入深さのみ、即ち極表面しか低抵抗化できず、また電子線を走査しながらウエハー全体を照射しなければならないため面内均一に低抵抗化できないという問題があった。

【0007】従って本発明の目的は、p 型不純物をドーピングした窒化ガリウム系化合物半導体を低抵抗な p 型とし、さらに膜厚によらず抵抗値がウエハー全体に均一であり、発光素子をダブルヘテロ、シングルヘテロ構造可能な構造とできる p 型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の p 型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法は、気相成長法により、p 型不純物をドーピングした窒化ガリウム系化合物半導体層を形成した後、 400°C 以上の温度でアニーリングを行うことを特徴とするものである。

【0009】アニーリング（Annealing：焼きなまし）は p 型不純物をドーピングした窒化ガリウム系化合物半導体層を形成した後、反応容器内で行ってもよいし、ウエハーを反応容器から取り出してアニーリング専用の装置を用いて行ってもよい。アニーリング雰囲気は真空中、 N_2 、He、Ne、Ar 等の不活性ガス、またはこれらの混合ガス雰囲気中で行い、最も好ましくは、アニーリング温度における窒化ガリウム系化合物半導体の分解圧以上で加圧した窒素雰囲気中で行う。なぜなら、窒素雰囲気として加圧することにより、アニーリング中に、窒化ガリウム系化合物半導体中の N が分解して出て行くのを防止する作用があるからである。

【0010】例えば GaN の場合、GaN の分解圧は 800°C で約 0.01 気圧、 1000°C で約 1 気圧、 1100°C で約 10 気圧程である。このため、窒化ガリウム系化合物半導体を 400°C 以上でアニーリングする際、多かれ少なかれ窒化ガリウム系化合物半導体の分解が発生し、その結晶性が悪くなる傾向にある。従って前記のように窒素で加圧することにより分解を防止できる。

【0011】アニーリング温度は 400°C 以上、好ましくは 700°C 以上で、1 分以上保持、好ましくは 10 分以上保持して行う。 1000°C 以上で行っても、前記したように窒素で加圧することにより分解を防止すること

ができ、後に述べるように、安定して、結晶性の優れたp型窒化ガリウム系化合物半導体が得られる。

【0012】また、アニーリング中の、窒化ガリウム系化合物半導体の分解を抑える手段として、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体層の上にさらにキャップ層を形成させたのち、アニーリングを行ってもよい。キャップ層とは、即ち保護膜であって、それをp型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体の上に形成した後、400℃以上でアニーリングすることによって、加圧下というまでもなく、減圧、常圧中において、窒化ガリウム系化合物半導体を分解させることなく低抵抗なp型とすることができる。

【0013】キャップ層を形成するには、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体層を形成した後、続いて反応容器内で形成してもよいし、また、ウエハーを反応容器から取り出し、他の結晶成長装置、例えばプラズマCVD装置等で形成してもよい。キャップ層の材料としては、窒化ガリウム系化合物半導体の上に形成できる材料で、400℃以上で安定な材料であればどのようなものでもよく、好ましくは $Ga_{1-x}Al_xN$ （但し $0 \leq x \leq 1$ ）、 Si_3N_4 、 SiO_2 を挙げることができ、アニーリング温度により材料の種類を適宜選択する。また、キャップ層の膜厚は通常0.01~5μmの厚さで形成する。0.01μmより薄いと保護膜としての効果が十分に得られず、また5μmよりも厚いと、アニーリング後、キャップ層をエッチングにより取り除き、p型窒化ガリウム系化合物半導体層を露出させるのに手間がかかるため、経済的ではない。

【0014】

【作用】図1は、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体層がアニーリングによって低抵抗なp型に変わることを示す図である。これは、MOCVD法を用いて、サファイア基板上にまずGa_{0.9}N_{0.1}バッファ層を形成し、その上にp型不純物としてMgをドーブしながらGa_{0.9}N_{0.1}層を4μmの膜厚で形成した後、ウエハーを取り出し、温度を変化させて窒素雰囲気中でアニーリングを10分間行った後、ウエハーのホール測定を行い、抵抗率をアニーリング温度の関数としてプロットした図である。

【0015】この図からわかるように、400℃を越えるあたりから急激にMgをドーブしたGa_{0.9}N_{0.1}層の抵抗率が減少し、700℃以上からはほぼ一定の低抵抗なp型特性を示し、アニーリングの効果が現れている。なお、アニーリングしないGa_{0.9}N_{0.1}層と700℃以上でアニーリングしたGa_{0.9}N_{0.1}層のホール測定結果は、アニーリング前のGa_{0.9}N_{0.1}層は抵抗率 $2 \times 10^5 \Omega \cdot cm$ 、ホールキャリア濃度 $8 \times 10^{10} / cm^3$ であったのに対し、アニーリング後のGa_{0.9}N_{0.1}層は抵抗率 $2 \Omega \cdot cm$ 、ホールキャリア濃度 $2 \times 10^{17} / cm^3$ であった。また、この図はGa_{0.9}N_{0.1}について示した図であるが、同じくp型不純物をドーブしたGa

$_{0.9}Al_{0.1}N$ （ $0 \leq x < 1$ ）においても同様の結果が得られることが確かめられた。

【0016】さらに、700℃でアニーリングした上記4μmのGa_{0.9}N_{0.1}層をエッチングして2μmの厚さにし、ホール測定を行った結果、ホールキャリア濃度 $2 \times 10^{17} / cm^3$ 、抵抗率 $3 \Omega \cdot cm$ であり、エッチング前とほぼ同一の値であった。即ちp型不純物をドーブしたGa_{0.9}N_{0.1}層がアニーリングによって、深さ方向均一に全領域にわたって低抵抗なp型となっていた。

【0017】また、図2は、同じくMOCVD法を用いて、サファイア基板上にGa_{0.9}N_{0.1}バッファ層とMgをドーブした4μmのGa_{0.9}N_{0.1}層を形成したウエハーを用い、1000℃で窒素雰囲気中20分間のアニーリングを行い、20気圧の加圧下で行ったウエハー（a）と、大気圧で行ったウエハー（b）のp型Ga_{0.9}N_{0.1}層にそれぞれHe-Cdレーザーを励起光源として照射し、そのフォトルミネッセンス強度で結晶性を比較して示す図であり、そのフォトルミネッセンスの450nmにおける青色発光強度が強いほど、結晶性が優れていると評価することができる。

【0018】図2に示すように、1000℃以上の高温でアニーリングを行った場合、Ga_{0.9}N_{0.1}層が熱分解することにより、その結晶性が悪くなる傾向にあるが、加圧することにより熱分解を防止でき、優れた結晶性のp型Ga_{0.9}N_{0.1}層が得られる。

【0019】また、図3は、同じくサファイア基板上にGa_{0.9}N_{0.1}バッファ層とMgをドーブした4μmのGa_{0.9}N_{0.1}層を形成したウエハー（c）と、さらにその上にキャップ層としてAl_{0.9}N_{0.1}層を0.5μmの膜厚で成長させたウエハー（d）とを、今度は大気圧中において、1000℃、窒素雰囲気中で20分間のアニーリングを行った後、エッチングによりキャップ層を取り除いて露出させたp型Ga_{0.9}N_{0.1}層の結晶性を、同じくフォトルミネッセンス強度で比較して示す図である。

【0020】図3に示すように、キャップ層を成長させずにアニーリングを行ったp型Ga_{0.9}N_{0.1}層（c）は高温でのアニーリングになるとp型Ga_{0.9}N_{0.1}層の分解が進むため、450nmでの発光強度は弱くなってしまふ。しかし、キャップ層（この場合Al_{0.9}N_{0.1}）を成長させることにより、キャップ層のAl_{0.9}N_{0.1}は分解するがp型Ga_{0.9}N_{0.1}層は分解しないため、発光強度は依然強いままである。

【0021】アニーリングにより低抵抗なp型窒化ガリウム系化合物半導体が得られる理由は以下のとおりであると推察される。

【0022】即ち、窒化ガリウム系化合物半導体層の成長において、N源として、一般にNH₃が用いられており、成長中にこのNH₃が分解して原子状水素ができると考えられる。この原子状水素がアクセプター不純物としてドーブされたMg、Zn等と結合することにより、Mg、Zn等のp型不純物がアクセプターとして働くの

を妨げていると考えられる。このため、反応後のp型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体は高抵抗を示す。

【0023】ところが、成長後アニーリングを行うことにより、 $Mg-H$ 、 $Zn-H$ 等の形で結合している水素が熱的に解離されて、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体層から出て行き、正常にp型不純物がアクセプターとして働くようになるため、低抵抗なp型窒化ガリウム系化合物半導体が得られるのである。従って、アニーリング雰囲気中に NH_3 、 H_2 等の水素原子を含むガスを使用することは好ましくない。また、キャップ層においても、水素原子を含む材料を使用することは以上の理由で好ましくない。

【0024】

【実施例】以下実施例で本発明を詳述する。

【実施例1】まず良く洗浄したサファイア基板を反応容器内のサセプターに設置する。容器内を真空排気した後、水素ガスを流しながら基板を $1050^{\circ}C$ で、20分間加熱し、表面の酸化物を除去する。その後、温度を $510^{\circ}C$ にまで冷却し、 $510^{\circ}C$ においてGa源としてTMGガスを 2.7×10^{-6} モル/分、N源としてアンモニアガスを 4.0 リットル/分、キャリアガスとして水素ガスを 2.0 リットル/分で流しながら、Ga_{0.9}N_{0.1}バッファ層を200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0025】次にTMGガスのみを止めて温度を $1030^{\circ}C$ まで上昇させた後、再びTMGガスを 5.4×10^{-6} モル/分、新たに Cp_2Mg （シクロペンタジエニルマグネシウム）ガスを 3.6×10^{-6} モル/分で流しながら60分間成長させて、MgをドーブしたGa_{0.9}N_{0.1}層を4μmの膜厚で成長させる。

【0026】冷却後、以上を成長させたウエハを反応容器から取り出し、アニーリング装置に入れ、常圧、窒素雰囲気中で $800^{\circ}C$ で20分間保持してアニーリングを行った。

【0027】アニーリングして得られたp型Ga_{0.9}N_{0.1}層のホール測定を行った結果、抵抗率 $2\Omega \cdot cm$ 、ホールキャリア濃度 $2 \times 10^{17}/cm^3$ と優れたp型特性を示した。

【0028】【実施例2】実施例1において、MgドーブGa_{0.9}N_{0.1}層を成長させた後、 Cp_2Mg ガスを止め、続いてキャップ層としてGa_{0.9}N_{0.1}層を $0.5\mu m$ の膜厚で成長させる。

【0029】実施例1と同様にアニーリング装置において、常圧下、窒素とアルゴンの混合ガス雰囲気中、 $800^{\circ}C$ で20分間アニーリングを行う。その後、ドライエッチングにより、表面から $0.5\mu m$ の層を取り除き、キャップ層を除去してp型Ga_{0.9}N_{0.1}層を露出させ、同様にホール測定を行った結果、抵抗率 $2\Omega \cdot cm$ 、キャリア濃度 $1.5 \times 10^{17}/cm^3$ と優れたp型特性を示した。なおフォトルミネッセンスの $450nm$ の青色発光強度は、実施例1と比較して約4倍強かった。

【0030】【実施例3】実施例1において、MgドーブGa_{0.9}N_{0.1}層を成長させた後、ウエハを反応容器から取り出し、アニーリング装置において、 20 気圧、窒素雰囲気中、 $800^{\circ}C$ で20分間アニーリングを行う。ホール測定を行った結果、抵抗率 $2\Omega \cdot cm$ 、キャリア濃度 $2.0 \times 10^{17}/cm^3$ と優れたp型特性を示し、フォトルミネッセンスの $450nm$ の発光強度は、実施例1と比較して約4倍強かった。

【0031】【実施例4】実施例1において、MgドーブGa_{0.9}N_{0.1}層を成長させた後、ウエハを反応容器から取り出し、プラズマCVD装置を用い、その上にキャップ層としてSiO₂層を $0.5\mu m$ の膜厚で形成する。

【0032】アニーリング装置において、窒素雰囲気、大気圧中、 $1000^{\circ}C$ で20分間アニーリングを行う。その後、フッ酸でSiO₂キャップ層を取り除き、p型Ga_{0.9}N_{0.1}層を露出させ、同様にホール測定を行った結果、抵抗率 $2\Omega \cdot cm$ 、キャリア濃度 $2.0 \times 10^{17}/cm^3$ と優れたp型特性を示した。またフォトルミネッセンスの $450nm$ の発光強度は、キャップ層を形成せず同一条件でアニーリングを行ったものと比較して、約20倍も強かった。

【0033】【実施例5】実施例1において、MgドーブGa_{0.9}N_{0.1}層を成長させた後、引き続き、 Cp_2Mg ガスを止め、新たにTMAガスを 6×10^{-6} モル/分とSiH₄（モノシラン）ガスを 2.2×10^{-10} モル/分を20分間流して、Siがドーブされたn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を $0.8\mu m$ の厚さで成長させる。

【0034】TMGガス、TMAガス、SiH₄ガスを止め、水素ガスとアンモニアガスを流しながら、室温まで冷却した後、ウエハを取りだして、アニーリング装置に入れ、窒素雰囲気中で $700^{\circ}C$ で20分間保持してアニーリングを行う。

【0035】このようにしてサファイア基板上にp型Ga_{0.9}N_{0.1}層とn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層が順に積層されたシングルヘテロ構造の素子ができた。この素子の窒化ガリウム系化合物半導体層を、常法に従いn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層の一部をエッチングしてp型Ga_{0.9}N_{0.1}層の一部を露出させ、それぞれの層にオーミック電極をつけた後、ダイシングソーでチップ状にカットした。チップ上に露出したn型層およびp型層から電極を取りだし、その後モールドして青色発光ダイオードを作製した。この発光ダイオードの特性は順方向電流 $20mA$ 、順方向電圧 $5V$ で発光出力 $90\mu W$ の青色発光を示し、ピーク波長は $430nm$ であった。この発光出力は青色発光ダイオードの出力としては過去に報告されることがない高い値である。

【0036】一方、アニーリングをせず、同様のシングルヘテロ構造を有する発光ダイオードを作製したところ、この発光ダイオードは順方向電流 $20mA$ において、順方向電圧は $60V$ 近くもあり、しかも発光は微か

には黄色っぽく光るのみで、すぐに壊れてしまい発光出力は測定不能であった。

【0037】〔実施例6〕実施例1と同様にしてサファイア基板の上にGa_{0.9}N_{0.1}バッファ層を200オングストロームの膜厚で形成する。

【0038】次にTMGガスのみを止め、温度を1030℃にまで上昇させた後、再びTMGガスを 5.4×10^{-6} モル/分と、新たにSiH₄（モノシラン）ガスを 2.2×10^{-10} モル/分で流しながら60分間成長させて、Siがドーパされたn型Ga_{0.9}N_{0.1}層を4μmの膜厚で成長する。

【0039】続いてSiH₄ガスを止め、Cp₂Mgガスを 3.6×10^{-6} モル/分で流しながら30分間成長させて、MgドーパGa_{0.9}N_{0.1}層を2.0μmの厚さで成長させる。

【0040】TMGガス、Cp₂Mgガスを止め、水素ガスとアンモニアガスを流しながら、室温まで冷却した後、反応容器内に流れるガスを窒素ガスに置換し、窒素ガスを流しながら反応容器内の温度を1000℃まで上昇させ、反応容器内で20分間保持してアニーリングを行う。

【0041】このようにして得られた素子を実施例4と同様にして発光ダイオードにして発光させたところ430nm付近に発光ピークを持つ青色発光を示し、発光出力は20mAで50μWであり、順方向電圧は同じく2*

* 0mAで4Vであった。またアニーリングを行わず同様の構造の素子を作製し発光ダイオードとしたところ、20mAにおいてわずかに黄色に発光し、すぐにダイオードが壊れてしまった。

【0042】

【発明の効果】以上述べたように本発明の製造方法によると、従来p型不純物をドーピングしても低抵抗なp型とならなかった窒化ガリウム系化合物半導体を低抵抗なp型とすることができるため、数々の構造の素子を製造することができる。さらに、従来の電子線照射による方法では最上層の極表面しか低抵抗化できなかったが、本発明ではアニーリングによってp型不純物がドーピングされた窒化ガリウム系化合物半導体層を全体をp型化できるため、面内均一にしかも深さ方向均一にp型化でき、しかもどこの層にでもp型層を形成できる。また厚膜の層を形成することができるため、高輝度な青色発光素子を得ることができる。

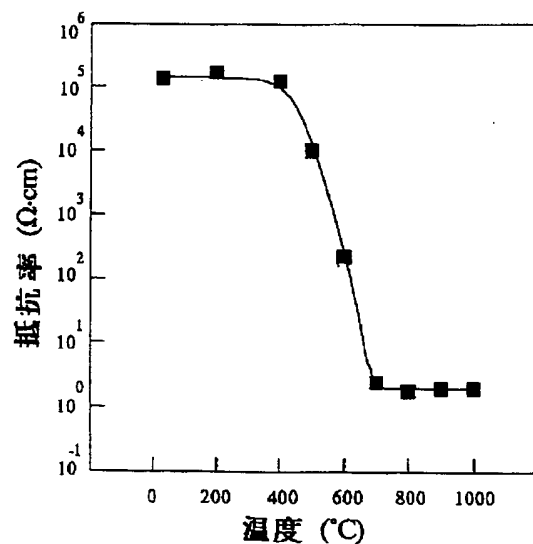
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例によるアニーリング温度と、抵抗率の関係を示す図。

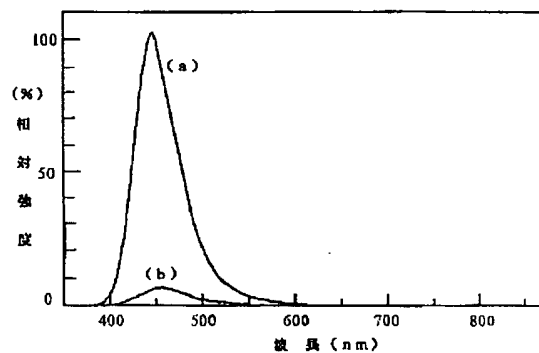
【図2】 本発明の一実施例によるp型Ga_{0.9}N_{0.1}層の結晶性をフォトルミネッセンス強度で比較して示す図。

【図3】 本発明の一実施例によるp型Ga_{0.9}N_{0.1}層の結晶性をフォトルミネッセンス強度で比較して示す図。

【図1】



【図2】



(6)

特許2540791

【図3】

